



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1939, 13(1): 38-44

ISSUE DATE:

1939-02

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46174>

RIGHT:

抄 録

1. 三極結晶による電子電流の制御及閉塞膜 (Sperrschicht) の模型

R. Hülsch u. R. W. Pohl, *Z. Physik*,
111, 399~408 (1938).

KBr-結晶は適當なる條件の下では一般に電氣を傳導する。今色中心 (Farbzentren) を以て充されたる此の結晶の一方に、電子を供給する金屬、例へば Ca, 他方に電子を與へない金屬、例へば Pt を用ひて電極とし、之に電壓を加へる。Ca が陰極の場合は、結晶中に強い電子電流が得られるが、Pt が陰極になれば、色中心は陽極の方に移動して陰極の前面に透明なる閉塞膜 (Sperrschicht) を生じ、終には結晶は全く透明になつて、イオンによつてのみしか傳導しない。即結晶は電流の方向に依て抵抗が非常に異なる事になり、從て整流作用を示す事になる。適當なる條件の下では、閉塞膜は薄いものでよいから、かゝる結晶は普通の交流を整流し得る。例へば 280°C に於て、220V の交流が約 30% に整流される。此の際の閉塞膜の厚さは 10^{-1} mm 以下である。

以上の如き色中心を含んだ結晶以外のものも整流作用を示す。實用的には Cu_2O -整流器が用ひられる。銅板の一面に酸素を作用させると、純粹の Cu に接して Cu_2O の層が出来、その上に過剰の酸素を含んだ Cu_2O の層、即 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ の層が出来る。第二の極として任意の金屬を用ひる。Cu が陰極になると、電子は Cu より流れるが、Cu が陽極になると、酸化物の閉塞膜は電子を Cu に與へない。即整流作用を示す。此の場合第二の極となる金屬は閉塞の性質を示さない。

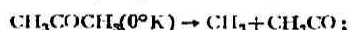
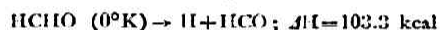
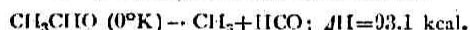
上の如く電子を與へる電極が1つの場合は、二極真空管に相當する。而して此の結晶中に、グリッドと呼ばれる第三の電極を入れると、三極真空管に相當する制御器官とする事が出来る。例へば色中心を含んだ KBr-結晶中に、Pt の線を入れて、之をグリッドとしたものは、約20倍の増大率のものが得られた。尙之以上の増大率のものも作り得る。

結晶中の電子の擴散は高眞空に於ける加速運動とは異なるが電子が電流の大部分を運ぶものであると言ふ事が出来る。(長谷川)

2. 光化學的根據より結合手の強さを計算する事

M. Burton, *J. Chem. Phys.*, 6,
818~23 (1938)

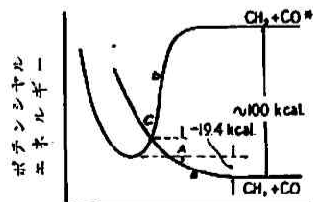
著者は茲に Rollefson と共に多原子分子の光分解に於ける初期反應に就て論じた (本誌第12巻抄録第40番)。其際 HCCHO 等の多原子分子の predissociation の問題に觸れたが、其後之に就て更に詳しく論じた (*J. Chem. Phys.*, 6, 674~9)。predissociation スペクトルより解離熱を計算する場合に、多原子分子に於ては二原子分子の場合よりも眞の解離熱に近い値が得られると考へられる。著者はこの考へに基づき CH_3CHO , HCHO , CH_3COCH_3 の predissociation スペクトルから解離熱として次の如き値を得た。



$$\Delta H = 96.5 \text{ kcal.}$$

著者は之等の値と在來の熱化學的な種々の數値から C_2H_6 等に於ける C-C 或は C-H 結合の強さを計算して次表の如き結果を得た。

結 合 手	化合物或は 遊 離 基	結合手の強さ kcal/mole
C-C	C_2H_6	72.1
	CH_3CHO	93.1
	CH_3COCH_3	96.5
	CH_3CO	-19.4
	CH_4	94.8
C-H	O	
	$\text{CH}_3\text{C-H}$	114.7
	HCHO	103.3
	HCO	0.1

C 原子間の距離
第 一 圖

上表中 CH_3CO の C-C が非常に小さく出てゐるが、之は解離で出来た CO が CH_3CO 中の CO と同一の電子配置を持つてゐない事によるものである。第1圖はこの場合に於けるポテンシャルエネルギーの關係を示す。圖より明かなる如く、 $\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}^*$ には $100 - 19.4$ 即 80.4 kcal. を要する。但し CO^* は二つの unpaired 電子を持ち、CO より約 100 kcal. ポテンシャルエネルギーが大である。HCO 中の C-H の値が小さいのも同様な理由に基くものである。

(田村)

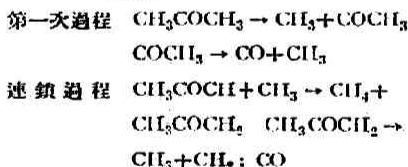
3. アセトンの分解反応中に生ずる遊離基の検出法

P. N. Kahanenko, *Acta Physicochimica*,
9, 93-102 (1938).

Pd や Pt の表面を流れる H_2 中に H 原子が含まれて居る事は既に Anderson (1922) や Mitchell (1923) 等に依て認められて居る處である。又 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ の Pt に依る觸媒反応に於ては Pt 表面で OH が出来てこれが氣相中に出て氣相反応を傳播すると云ふ考へが Poljakow (1934) 等に依て主張されて居る。

著者はアセトンが熱分解或は接觸分解をする時に CH_3 基が遊離して氣相中を傳播して行くと云ふ事を螢光物質の螢光現象を用ひて確めたのである。

アセトンの分解機構としては



全體としては、結局、



と考へられて居る。

今熱分解の時にも、接觸分解の時にも CH_3 の如き遊離アルキル基が発生する事を確かめようのであるが、この目的に對しては、從來 Paneth の方法、即斯くの如き遊離基が金屬薄膜 (Pb, Zn, Sn, Sb) 等と作用して揮發性物質を生成して金屬膜が剥げると云ふ事實が用ひられて來たのである。併しこれは、酸素が共存したり、樹脂狀物質の出来る場合には現れ難いと云ふ缺點がある。そこで著者は、この方法に更に、螢光物質例へば ZnS や CaS 等を塗つた硝子

棒を挿入してその發光状態を觀察したのである。これは既に Bonhoeffer が、H 原子の再結合が固體表面で起る事の證明に用ひた方法であつて、今の場合にも遊離基の再結合エネルギー (80 Kcal) が H 原子のそれ (105 Kcal) に近い事から思ひついたのである。

實驗方法としては CH_3COCH_3 の蒸氣を H_2 と共に流し、一定の場所で加熱或は觸媒 (還元ニッケル) に接觸せしめ、此處から少し離れた器壁には金屬膜をつけ、中部に螢光體を塗つた硝子棒を置いて、金屬膜の剝脱或は發光を外から觀察した。

その結果、約 600°C に於て起る熱分解に於ては金屬膜の剝脱及び發光は共に認められたが、約 210°C 附近に於て起る接觸分解に於ては發光のみ認められ、金屬剝脱は認められなかつた。而して H_2 のみでは何れの場合にも、何の變化も現れない。

之に依て、反應部分に於て遊離基が出來て、これが氣相中を傳播する事が認められると同時にその檢出には、螢光體の發光現象を用ひるのが、一層適當である事を知つた。

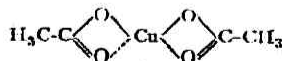
(後藤)

4. 均一系接觸水素添加

M. Calvin, *Trans. Farad. Soc.*,
34, 1181-91 (1938).

配位化合物の接觸作用は古くから知られてをり、特に酸化還元生觸媒 (bio-catalyst) として優れてゐる。例へば Fe を含有するものに hemoglobin, chlorophyll, catalase, cytochrome, Cu を含有するものに hemocyanin, polyphenol oxidase 等がある。これら金屬はその配位結合の相手たる N 又は O, S と共に接觸能を有すると考へられてゐる。こゝでは N 又は O と配位する Cu の chelate-化合物の數組に就いて水素及び酸素に對する舉動、パラ水素の轉位、重水素の交換反應等を檢した。

その結果は、例へば Cupric acetate



の quinoline 溶液の水素瓦斯の吸收速度を測定したるに (100°C 附近)、反應は緩慢な自己接觸的に進行して、 $\text{Cu}^{II} \rightarrow \text{Cu}^I$ の還元を要する水素量を吸收すれば反應は止まる。この際溶液の色は緑色よりルビー赤になる。この液は室温にて容易に O_2 にて酸化され元にもどる。更に上記 $\text{Cu}^{II} \rightarrow \text{Cu}^I$ の反應終了後も

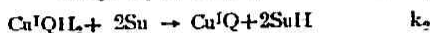
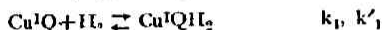
徐々に少量の H_2 吸収が行はれ約30時間にて液は無色となり Cu の粒状沈澱を生ずる。即 $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$ が起る。他の化合物に就ては次表の如くである。

	$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ H_2 吸収	$\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ 変色	$\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ O_2 吸収 変色	$\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$ H_2 少量吸 収, Cu 沈 澱, 脱色
a) Cu-acetate	有	有	有	有
b) Cu-salicylaldehyde	有	有	有	有
c) Cu-salicylamine	無	有	有	
d) Cu-salicylaldehyde- urea	無	有	有	
e) Cu-salicylaldehyde- ethylene diamine	無	無	無	
f) Cu-o-phenylene diamine	無	無	無	
g) Cu-aceto-acetic ester	無	有	有	有
h) Cu Cl_2	有	有(徐々)		有

向水素吸収の初速度はこれらの物質の濃度に無関係である。反応の進行は次の式に従ふ。

$\ln (\text{H}_2 + c) = kt + \text{const.}$ 茲に (H_2) は吸収せられた水素量, c は接觸還元でなく他の不純物による反応に対する補正。従つて反応速度は水素瓦斯の壓力に比例する。 H_2 種々の温度の k より反応の活性化熱を求めたる, (a) の反応には 6000 cal, (h) には 8700 cal を得た。 CuCl_2 の quinone 溶液に就きバ H_2 の轉位を見たるに起らず, D_2 に依る還元は H_2 より40%遅かつた。

之等の反応の機構として次の式を與へる。



$$k_2 > k'_1 > k_1 > k_3$$

茲に Cu^{I} : 有機基 Org と結合した第一銅化合物, Q : quinoline, Su : 還元される物質。かくの如く quinoline (溶媒) と配位結合する銅錯鹽を觸媒と考へる。この事は配位結合をしない溶媒では反応が起らぬより明らかである。上式より解る如く Cu に結合する基は次の點で反応に影響を與へる。(1) 銅鹽の溶解度, (2) quinoline との平衡, (3) H_2 との反応, (4) 還元される物質との反応等。然しかゝる反応は全く均一性にて酵素の反応等の生化学的酸化還元と關連して重要である。(水渡)

5. 氣體の爆發反應に對する固體表面の影響

M. W. Poljakow-L. E. Neumark, *Acta*

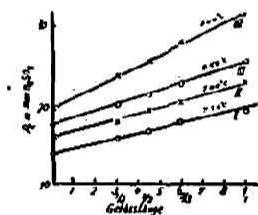
Physicochimica U. R. S. S.

9, 163~85 (1938).

茲に著者等は, $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)$ の熱爆發條件が, 容器壁の性質や, 金屬表面に依て著しい影響を受ける事を認め, 之に對して, "Heterogen-homogeneous Katalyse" なる機構を提明したが, 本報に於ては $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ に對しても同様の現象の起る事を指摘して上の機構を適用せんとするのである。

實驗は凡て, $9 \times 2.5 \text{ cm}$ の石英管を用ひて行はれ, Pt 線 (0.2 mm) を螺旋狀に卷いたものを挿入して, その反應速度或は爆發壓を H_2SO_4 マノメーターに依て觀測したのである。

實驗結果 (1) 爆發の下限壓 P_{\min} は Pt 線を挿入する事に依て上昇する。而してその上昇の程度は Pt 線の全長に依らずして, 反應管に沿つて螺旋の占める長さ(螺旋の伸縮度)に依て異なる。即ち全長 20 cm の Pt 螺旋の反應管に對する伸縮度を $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, 1$ とするに従つて, P_{\min} は直線的に上昇する。(第1圖)



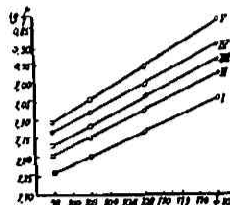
Pt 螺旋に依て占められる部分

第 一 圖

(2) 温度と P_{\min} との間には

$$\log \frac{P}{T} = \frac{A}{T} + B$$

なる Semenoff-Sagulin の式が成立する。(第2圖)



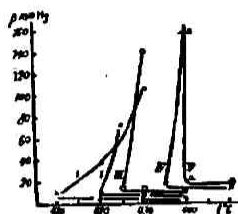
I— Pt なし; II— Pt 螺旋 $\frac{1}{3}$; III— Pt $\frac{1}{2}$;

IV— Pt $\frac{2}{3}$; V— Pt 容器全長

第 二 圖

而して、Pt の存在は B に対して著しき影響を與へる。

(3) 石英反応管に Pt 線の切片を挿入すると、その Pt 線の長さが増すに連れて、P-T 曲線に現れる半島型部分が次第に減少して、Pt 線 1.5 cm に於て完全に半島型が消失する。(第3圖)

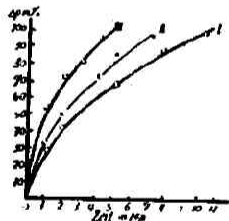


I—Pt なし； II—Pt 線 1 mm； III—Pt 5 mm
IV—Pt 1 cm； V—Pt 1.5 cm

第 三 圖

(4) P_{min} 以下の壓力の下に起る緩慢反応に対する、全長 1.5 cm の直線状 Pt 線と、全長 20 cm の Pt 線を 1.5 cm に巻き縮めた螺旋との影響は全く等しい。

(5) 緩慢反応速度に対する Pt 線の影響は全長 1.5 cm 迄は促進的に作用し、之を超えると却て抑制的に作用する。(第4圖)

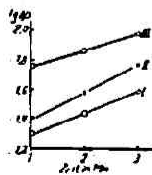


第 四 圖

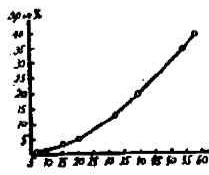
(6) 緩慢反応速度は連鎖反応形式をとる。即ち、 $\log dp/dt$ の關係は直線的となる。(第5圖) 即ち

$$dP = N e^{at}$$

なる關係が成立する。但し dp は 1 時間内の反應量



第 五 圖



第 六 圖

ϕ は反應連鎖の分枝係数である。而して、一定温度では Pt が 1.5 cm の時 ϕ は最大となる。

(7) 爆発の上限壓 P_{max} 以上に於ける緩慢反應は自己觸媒反應形式をとる。(第6圖)。 P_{max} に近い處では零次反應形式(即ち表面反應型)をとつて進行する。

考察 1) P_{min} に対しても、緩慢反應速度に対しても Pt 線及び Pt 螺旋の影響の存在する事は歴然たるものである。

2) 併し、Pt は單に表面反應促進作用を呈する丈ではない。これは表面積一定にしても實驗(1)の如く、その全反應管に対して占める長さに依てその作用が異なる事、及び實驗(5)の如き抑制現象からも明かである。

3) 即ち、反應は Pt 表面のみならず氣相中に於ても進行し、その形式は分枝連鎖形をとる。(實驗(6))

4) 要するに觸媒表面に於て活性物質を生じこれが氣相中に於て連鎖反應を行ふのであるが、固體表面が或程度を超すとこの氣相反應の妨害となり抑制作用が現れるのである。

5) 觸媒作用が強いものは弱いものに比し氣相中に活性物質を、供給し難くなつて、爆発反應を抑制し、所謂「半島部分」の消失を來す。即ち石英管よりパイレックス管の方が爆発は起り易いのである。

6) P_{max} 附近では表面反應が主として起り、氣相反應が之に伴ふが、氣壓が更に高くなると氣相反應が連鎖的に行はれると同時に、三重衝突の可能性が増して氣相中での活性消失の確率が増大し爆発にはなり難くなる。

7) 結局、爆発反應が起るか起らないかは、表面に於て生ずる活性物質の生成率 δ と、これが固相或は氣相で破壊される消失率 β との割合に依て定まるのである。而して反應は常に表面活性化と氣相連鎖反應を伴ふ所謂「Heterogenhomogeneous Katalyse」なる機構に依て進行すると考へられる。

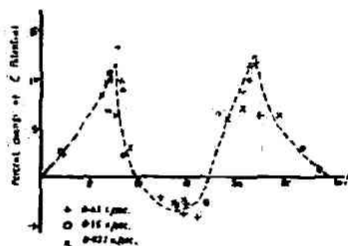
尙これに引續いて $(CH_4 + 2O_2)$ の緩慢反應に対する Pt の影響に關する實驗結果が Poljakow 及び Korneieva に依て報告されて居る。(後藤)

6. γ 電位に対する X 線の影響H. Liebmann-R. Jones, *Phil. Mag.*,

26, 120-9 (1938).

膠質溶液に X 線を照射すると、粒子の γ 電位が照射時間に応じて周期的に増減すると云ふ新しい事實に就ては前報に [*Phil. Mag.* 24, 654 (1937)] 於て報告されたが、これはその続報として、石炭膠質に就て得られた結果を述べて居る。

電導度測定用水 1 l に膠質状石炭 (Aquadag) 2.6g を分散 (1 l 中 8×10^{13} 個の程度) させたものの γ 電位はその電気泳動速度から求めて、0.0288 volts の程度であるが、之に X 線を照射すると時間と共に γ が周期的に増減を示す。而してその變動の程度は照射 X 線の強度に依ると云ふより、寧ろ、その全照射量に依て定まる。之を圖示すると次の様になる。(茲に r は röntgen 單位) 即ち三種の強さの X 線照射の結果は大體 1 本の曲線上にのる。而して斯



くて與へられた γ 電位の變動は一時的のものではなくて、照射後 1 週間放置しても尚その儘の値を示して居り、従て、断続的に照射を行ふ場合には加算的總照射量に應じた變動を示す。

尚温度の影響としては 4°C . の場合に比し、 52° に於ては、電位變動の周期が著しく短くなる。是等の周期的變動に於て、その最高最低の値は大體一定して居て、照射を繼續するに従て何回でも繰返へして現れて來るのである。

尚この現象は γ 線照射に依ても同様に認められ、幾分この方が X 線より強い効果を示す様に見える。これらの現象に對する輻射線の波長に依る影響もある事と思はれるが確かな事は云へない。(後藤)

7. 炭の接觸作用 III.

種々の炭の酸化力の比較. 炭ヒドロゾルの過酸化水素及び酸素に對する影響.

J. F. Keegel, W. A. Suruda & C. Schwob,

J. Am. Chem. Soc., 60, 2483-6 (1938).

第 I, II 報 (*J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1115; 60, 2480) にて獸炭又は蔗糖炭にはインドフェノール生成反應 (α -naphthol + p-phenylene diamine + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ indophenol) を促進する "peroxidase" 活性作用のある事を述べた今回は種々の炭を作り、その吸着能及び三種の接觸作用を比較したるに次表の如くであつた。

(1) 炭	(2) %	(3) K n		(4) $k_1 \times 10^4$	(5) mg.	(6) mg.
C-C	8.17	0.17	0.48	9	0.063	0.15
C-N	5.96	0.76	0.51	23	0.12	0.45
C-Fe	16.9	0.41	0.39	21	0.69	1.35
Fe-C-N	10.9	0.11	0.60	170	0.72	3.4

(1) 列にて C-C は純粹の蔗糖より、C-N は蔗糖と尿素 (5:95) の混合物より、C-Fe は蔗糖と鹽化第二鐵(3%)の混合物より、Fe-C-N は鐵鹽及び尿素を混じた蔗糖より得た炭である。總て $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で炭化(活性化)した。(2) 列は安息香酸の吸着量、(3) 列は醋酸に對する吸着係數 (Freundlich 等溫度式 $x/m = Kc^n$ に依る) である。(4) 列は "catalase" 活性度にて、 H_2O_2 分解の一次反應速度恒數を示す。(5) (6) 列は "oxidase" 及び "peroxidase" 活性度にて、上記のインドフェノール反應に於ける最終生成量にて示す。表より解る如く三種の接觸反應に對する活性度は同順位であるが、吸着に對しては異り C-Fe が最良で、C-N が最悪である。

次にこれら炭のヒドロゾルを作り、上記インドフェノール反應を行はしめたるに、塊状の場合と全く異なる型式であるが促進する。更に炭のある場合と無い場合に於ける H_2O_2 の酸化力を比べる爲、 H_2O_2 溶液とカロメル電池間の電位差を検した。同一濃度の H_2O_2 溶液に就いてはゾルの濃度と共に電位差は低下する。この低下はアミルアルコール、シアン加里等の毒物によりなくなる。 H_2O_2 の代りに酸素や空氣に就いても同様である。これは H_2O_2 や酸素に對し或る何かの効果を有する事を示す。然しゾルは H_2O_2 分解に對しては活性を有しない。即ち炭ゾルはインドフェノール反應に於ける "peroxidase" 活

性は有するが "catalase" 活性はない。

(水渡)

8. 固體分散相に依る表面薄膜状の長鎖脂肪酸
の收着；二次元壓の測定による
收着速度測定 I, II

A. Achmatov, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*,
9, 51~68, 69~88 (1938).

氣體の吸着並びに溶液から溶質の吸着は良く研究せられたが、著者は水に溶解しない物質が水面上に分子層をなして分子が一定方向に配列した薄膜から固體による吸着を研究せんとして次の方法を提出した。

薄膜の呈する二次元の壓が薄膜が吸着せられるにつれ減少する速度を測定して成功した。壓の測定には Langmuir の lever balance, Adam & Marcelin torsion balance の方法を改良して膜の可動障壁を電気コイルと連結、此のコイルを更に大コイルの磁場中に置いて二次元壓の變化による障壁の移動を常にバランスするに要する大コイルを通ずる電流の強さの變化を測定した。

0.01 N HCl 溶液面上にオレイン酸 (C_{18}) とミリスチン酸 (C_{14}) の一分子層を作り此れに少量の活性炭末を均一に撒布して直に壓の測定を行ふ。一分子層の呈する壓力と一分子の占める面積の關係から壓の變化を吸着量に換算する事が出来る。

著者は先づ吸着速度に及ぼす活性炭の分量、粒子の大きさ、多孔質度の影響を實驗し、又粒子と粒子、粒子と一分子層の界面に起り得可き實驗誤差の原因を討議し、吸着速度は其の初期のみは次の式

$$A = bt^a \quad (A: \text{吸着量}, t: \text{時間})$$

に合致し、平衡は 16°C 、ミリスチン酸 $2.51 \cdot 10^{-6}$ mols 0.1 gm 活性炭に於いて 8 分で到達して體吸着よりもかなり速い事を見出した (C_7 脂肪酸の體吸着は數日を要する)。更に著者は吸着等溫線を求め、此れはラングミュアの式に良く合ふ。飽和吸着量はミリスチン酸 (C_{14}) の方がオレイン酸 (C_{18}) より 2 倍大であつた。

又結晶狀硫黄や滑石による吸着を研究したが、活性炭より速度速く殊に滑石の吸着速度が速く、單分子膜の研究の indicator として使用し得る事を示した。界面現象や電氣測定に於いて液體の表面を純清

淨にする事が殊の外重要な事が多いが、從來の清淨法に較べて此の方法が甚だ優れてゐる事が解つた。此の方法は工業的應用性の點からも興味がある。

著者は薄膜の其の下の溶液内への溶解速度や木炭からの脱着速度をも測定し得る事を示した。更に二次元壓の測定のかほりに界面電壓の變化を測定しても吸着速度は測定し得るが、此の方は實驗的に六ヶ敷い事を示してゐる。 (仲川)

9. 同種荷電の膠質間の反應

R. Tshernizkaja & V. Kargin, *Acta physicochim. U.R.S.S.*, 8,
697-732 (1938).

I. 五酸化バナジウムゾルと三硫化砒素ゾルとの反應

二種の疎水膠質間の相互作用を考へるに、抗凝析電解質 (stabilizing electrolyte) 間又は膠質粒子を形成する物質間の化間反應と、化學組成の變化を伴はない場合とがある。後者は例へば異種荷電の膠質の相互沈澱の如く膠質粒子の電荷に關係する。前者の研究に都合のよいのは凝析を起さない同種荷電の膠質系である。この場合の反應機構に二通り考へられる。(a) 膠質粒子の直接接觸により反應するか、(b) 膠質粒子を形成する物質が一度溶解し溶液間に反應が起る。前者なれば二分子反應的性質を有し、反應速度はゾルの濃度の積で決定される。後者なればゾルの濃度即ちゾルの稀釋度には無關係である。特に一方の膠質の溶解度他より大なる場合に於てそうである。なんとすれば溶け易い膠質の眞の溶液に他の膠質が反應するが、その眞の溶液の濃度は一定であるから、且つその濃度は飽和濃度でなく、膠質粒子の溶解速度と反應による溶解物質の消失速度との定常狀態により決定される。従つてこの場合反應膠質の濃度此の變化は反應速度に對し次の如く影響する。即ち溶け易い膠質の濃度増加は反應を促進し、難溶の方の膠質はそれを遅らす。又かくの如く不均一反應の機構を有するならば、反應速度は眞の溶液の濃度 (c) と他の膠質粒子の表面積 (s) に比例する事となる。即ち $\frac{dx}{dt} = kcs = k'c(A-x)^{\frac{2}{3}}$, x: 既に反應した量, A: 反應し得る全量。

搜、 V_2O_5 ゾルに依る As_2O_3 ゾルの酸化反應を検した。兩ゾル共陰性ゾルにて互の混合により凝析し

ない。V₂O₅ ソルは煉瓦色、As₂S₃ ソルは黄緑色にて反応生成液は緑色であるから、スペクトル光度計により反応速度を測定した。先づ各液の吸収スペクトルを比較して最適と思はれる 629.5 mμ の波長を用ひ、ソルの濃度比は $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{V}_2\text{O}_3 + 3\text{S}$ の化学量論的關係に従ひ、且つ 10, 20, 50 及び 120 倍に稀釋したものに就き實驗した。その結果は稀釋による反応曲線の差は少く、二個の膠質粒子間の直接の接觸による機構としては説明出来ぬ。且つ電子電極に依り反応液の pIf を測定したるに、反應進行と共に鹽基性度を増すが、これは眞に溶解したゲナジンの濃度の減少に比例するのであらう。又前述の反應速度式により速度恒数 (k) を求めるに ± 10% の誤差内でよく一致する。

今、ソルの溶解度を見るに V₂O₅ は $\sim 10^{-4}$, As₂S₃ は 2.1×10^{-6} である。従つて反應は As₂S₃ の膠質表面にて起る筈であるから、假に As₂S₃ の溶解をば強く遅らす V₂O₅ の溶解には餘り影響を與へない様な保護膠質を加へるも反應速度の遅延はないと考へられる。實際ゼラチン (0.001%, Na₂CO₃ 溶液内), アラビアゴム (0.1%) を用ひて檢したるに期待通りだつた。

以上に依つて V₂O₅ ソルと As₂S₃ ソルの反應機構は次の如く結論される。先づ V₂O₅ の膠質粒子が溶解し、その眞の溶液が As₂S₃ の膠質表面に作用する。而して反應生成物は As₂S₃ 粒子の表面の數點を結晶中心として發達して新らしい膠質を作る。(これは反應に誘導期のない事と反應進行と共に速度の遅延のない事で解る。)

II. ハロゲン化銀ソルと硫化砒素及び硫化アンチモンソルとの反應

スペクトル光度計による測定の外溶液の傳導度及び銀の活動度測定を行つた。その結果より [I.] と同様な反應機構が考へられる。唯 As₂S₃ 及び Sb₂S₃ の溶解度は AgBr と AgI の中間にある爲、溶解する膠質はハロゲン化銀か硫化物か夫々の反應により異なる。

III. 硫黃ソルと水銀ソルとの反應

不溶性の膠質粒子間の反應はどうか。若し反應するなれば粒子の直接の接觸によるのであつて、膠質粒子の溶解を必要とする機構は要らぬ。今特別の裝置により眞空中にて全く不純物を含まぬ S ソルと Hg ソルを作り、兩者を混じたるに殆んど全く反應しな

かつた。唯少量の空氣が入ると反應して HgS を生じた。依つて膠質粒子の眞の溶液の出来ぬ場合には、たとへ粒子が互に衝突してゐても反應しない事が解る。即ち膠質間の反應には粒子の溶解を必要とする上述の機構は正しいと考へてよい。(水渡)

10. オルガノソルの安定度の研究

II. Erlring & K. Wenstöp, *Kolloid-Z.*

5., 342~50 (1938).

有機溶媒中に於ける有機膠質の溶液状態に關する問題は、今日盛に研究中である。溶媒と溶質との間の關係を知るには、二つの方法がある。その一つは個々の成分の分析に依り、膨潤度、溶媒和度及溶解度を決定し、溶液中の粒子の状態を結論する。今一つは Sol に適當な凝結剤を添加して粒子を沈降させ、凝結剤の性質から Sol の安定度を考へようとする造方である。

著者等は、比濁測定法に依り、Polystyrol, Kautschuk, Azetylzellulose の Organosol に對する同族列のアルコール類の作用を研究した。此の際の溶媒としては Polystyrol, Kautschuk には Benzol, Chloroform, Styrol を Azetylzellulose に對しては Azeton を用ひた。Polystyrol, Kautschuk の場合は、アルコールの分子量が增すに従つて、凝結に必要なアルコールの量は多くなるが、Azetylzellulose の場合は丁度此の逆になつた。又此の場合にアルコールの凝結力と分子量との間には、 $f_2 = f_1 \frac{m_1}{m_2}$ (茲に f_2 は分子量 m_2 のアルコールの膠質粒子を凝結さすに要する最低濃度、 f_1 , m_1 は比較すべきアルコールの相當する量) なる關係がある。

Organosol のアルコールに依る凝結は膠質粒子に有極性のアルコール分子が吸着され、それにより起ると假定する。膠質粒子に吸着されたアルコールの雙極子間に働く力の大きさを測る量の日安として μ^2/ϵ (μ は雙極子能率、 ϵ は透電恒數) を用ひると、此の量とアルコールの凝結能とは略比例する結果を得た。

(山北)